

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 2004/014145

21. 9. 2004

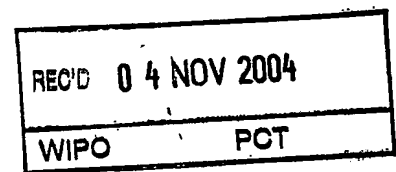
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 0 月 6 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 3 4 7 4 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 3 4 7 4 1 2]

出 願 人 株式会社カネカ
Applicant(s):

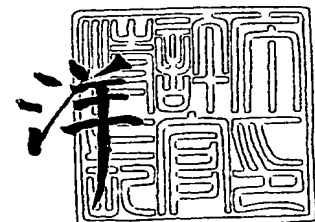


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 4 - 3 0 9 5 5 1 7

【書類名】 特許願
【整理番号】 B030370
【提出日】 平成15年10月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 71/02
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県神戸市垂水区塩屋町 6 丁目－ 3 1－ 1 7
 【氏名】 上田 和彦
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県高砂市梅井 2 丁目 3－ 1 5
 【氏名】 幸光 新太郎
【特許出願人】
 【識別番号】 000000941
 【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社
 【代表者】 武田 正利
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005027
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

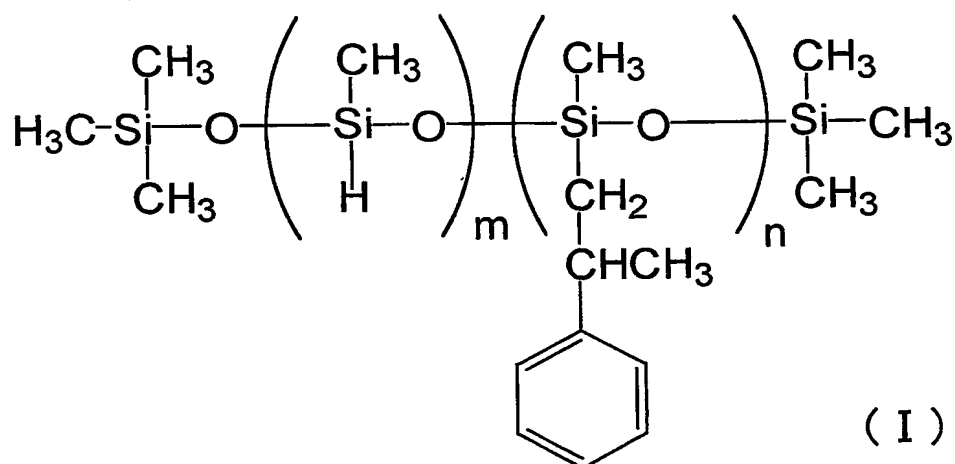
【請求項 1】

(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体、(B) 1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分としてなる粘着剤組成物。

【請求項 2】

上記化合物 (B) の平均的な構造式が下記式 (I) で示される請求項 1 に記載の粘着剤組成物。

【化 1】



($1 \leq m \leq 3$ 、 $1 \leq n \leq 8$)

【請求項 3】

上記化合物 (B) が 1 分子中に平均 1.8 から 2.8 個のヒドロシリル基を有する数平均分子量 400 ~ 3000 の化合物である請求項 1 または 2 に記載の粘着剤組成物。

【請求項 4】

[上記化合物 (B) のヒドロシリル基量] / [(A) 成分中の全アルケニル基量] が 0.4 から 0.8 である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 5】

上記 (A) のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体の数平均分子量が 6,000 から 50,000 である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【請求項 6】

上記 (A) のポリオキシアルキレン重合体が一分子あたり平均 1 ~ 2 個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の粘着剤組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】粘着剤組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は粘着剤組成物に関する。さらに詳しくは、1分子中にアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体と1分子中にヒドロシリル基を有する化合物、及びヒドロシリル化触媒を含有する粘着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

アルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体とヒドロシリル基を有する化合物を白金触媒存在下で反応させる硬化性組成物は、速硬化性と深部硬化性、この構造のもつ各種被着体への親和性、親水性、化学的安定性等の特性から、再剥離をはじめ各種用途への展開が検討されている。この硬化性組成物を得る方法として、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン重合体と1分子中に珪素結合水素を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを白金触媒存在下に反応させる硬化性組成物が提案されている（例えば、特許文献1参照）。また、この硬化性組成物の相溶性および機械的物性を改善する方法として、ヒドロシリル基を有する化合物として側鎖にフェニル基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。また、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン系重合体とヒドロシリル基を有する化合物とヒドロシリル化触媒に粘着付与樹脂を加えた粘着剤組成物が提案されている（例えば、特許文献3参照）。しかしながら、これらの組成物を硬化させて得られるものは粘着剤として必ずしも良好な物性を有するものではなかった。

【0003】

一方、ポリオキシアルキレン系重合体を用いた他の粘着剤として、ウレタン架橋を用いた粘着剤が知られ（例えば、特許文献4参照）、皮膚への粘着性、透湿性、吸水性等の優れた特性を有することが報告されているが、ウレタン架橋を用いるため、硬化速度の調整が困難であったり、毒性が危惧される未反応イソシアネートを残存する等の問題があった。

【特許文献1】特開昭60-55056号公報

【特許文献2】特開平7-300555号公報

【特許文献3】特開平4-145188号公報

【特許文献4】特開平7-310066号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、粘着物性が良好な硬化物の得られる粘着剤組成物の提供を目的とするものである。さらに、そのような良好な粘着物性により、粘着付与樹脂の使用量を低減することは、本発明の副次的な目的である。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者は種々の検討を行った結果、(A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体、(B) 1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分とすることで良好な粘着物性を発現することを見出し本発明の完成に至った。

【発明の効果】

【0006】

本発明の粘着剤組成物は、アルケニル基を有するポリオキシプロピレン重合体とヒドロシリル基を有する化合物を必須成分とする粘着剤組成物において、1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物を使用することで、格段に優れた粘着物性を発現する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明の (A) 成分である、1 分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体としては特に制限はなく、各種のものをを用いることができる。具体的には、重合体の主鎖が、一般式 (1) で示される繰り返し単位を有するものがあげられる。一般式 (1) :



(式中、 R^1 は 2 価のアルキレン基)

一般式 (1) における R^1 は、炭素数 1 から 14 の、さらには 2 から 4 の、直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基が好ましい。一般式 (1) で示される繰り返し単位的具体例としては、 $-CH_2O-$ 、 $-CH_2CH_2O-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ 、 $-CH_2CH(C_2H_5)O-$ 、 $-CH_2C(CH_3)_2O-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 等が挙げられる。ポリオキシアルキレン系重合体の主鎖骨格は、1 種類だけの繰り返し単位からなってもよいし、2 種類以上の繰り返し単位からなってもよい。特に、入手性、作業性の点から、 $-CH_2CH(CH_3)O-$ を主な繰り返し単位とする重合体が好ましい。また、重合体の主鎖にはオキシアルキレン基以外の繰り返し単位が含まれていてもよい。この場合、重合体中のオキシアルキレン単位の総和は、80 重量%以上、特に 90 重量%以上が好ましい。

【0008】

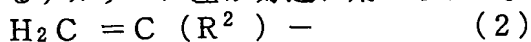
(A) 成分の重合体の構造は、直鎖状の重合体でも分岐を有する重合体でもよく、また、その混合物でもよいが、良好な粘着性を得るため、直鎖状の重合体を 50 重量%以上含有することが好ましい。

【0009】

(A) 成分の重合体の分子量は、数平均分子量で 1,000 ~ 70,000 が好ましく、6,000 ~ 50,000 がさらに好ましく、10,000 ~ 30,000 が特に好ましい。数平均分子量が 1,000 未満のものでは、得られる硬化物が脆くなりすぎる傾向があり良好な粘着物性が得られない。逆に数平均分子量が 50,000 を超えると高粘度になりすぎて作業性が著しく低下するため好ましくない。数平均分子量は、各種の方法で測定可能であるが、通常、ポリオキシアルキレン系重合体の末端基分析からの換算や、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 法での測定が一般的である。

【0010】

(A) 成分中のアルケニル基としては特に制限はないが、下記の一般式 (2) で示されるアルケニル基が好適に用いられる。一般式 (2) :

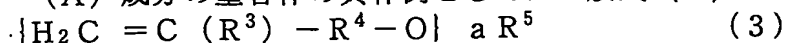


(式中、 R^2 は水素又はメチル基である)

アルケニル基のポリオキシアルキレン系重合体への結合様式としては特に制限はないが、たとえば、アルケニル基の直接結合、エーテル結合、エステル結合、カーボネート結合、ウレタン結合、ウレア結合等が挙げられる。

【0011】

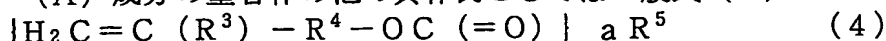
(A) 成分の重合体の具体例としては一般式 (3) :



(式中、 R^3 は水素又はメチル基、 R^4 は炭素数 1 ~ 20 の 2 価の炭化水素基であって、1 個以上のエーテル基が含まれていてもよい、 R^5 はポリオキシアルキレン系重合体残基であり、 a は正の整数である。) で示される重合体が挙げられる。 R^4 は具体的には、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2OCH_2CH_2-$ 、または $-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ などを挙げることができる。合成上の容易さからは $-CH_2-$ が好ましい。

【0012】

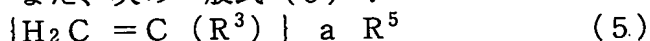
(A) 成分の重合体の他の具体例としては一般式 (4) :



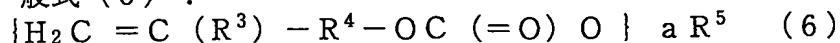
(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び a は上記と同じ) で示されるエステル結合を有する重合体が挙げられる。

【0013】

また、次の一般式 (5) :



(式中、 R^3 、 R^5 及び a は上記と同じ) で示される重合体も挙げられる。さらに、次の一般式 (6) :



(式中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び a は上記と同じ) で示されるカーボネート結合を有する重合体も挙げられる。

【0014】

ポリオキシアルキレン系重合体 (A) の重合方法は、特開昭 50-13496 号等 to 開示されるオキシアルキレンの通常 重合法 (苛性アルカリを用いるアニオン重合法)、特開昭 50-149797 号等 to 開示されるこの重合体を原料とした鎖延長反応方法による重合法、特開平 7-179597 号等 to 開示されるセシウム金属触媒を用いる重合法、特開昭 61-197631 号、特開昭 61-215622 号、特開昭 61-215623 号、特開昭 61-218632 号 to 開示されるポリフィリン/アルミ錯体触媒を用いる重合法、特公昭 46-27250 号及び特公昭 59-15336 号等 to 開示される複合金属シアン化物錯体触媒を用いる重合法、特開平 10-273512 号等 to 開示されるポリフォスファゼン塩からなる触媒を用いる重合法等により得ることができる。

【0015】

実用上、触媒の入手性、重合の安定性の点から、複合金属シアン化物錯体触媒を用いる方法が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒の製法は、公知の方法が利用可能である。例えば、米国特許第 3,278,457 号、同 3,278,459 号、同 5,891,818 号、同 5,767,323 号、同 5,767,323 号、同 5,536,883 号、同 5,482,908 号、同 5,158,922 号、同 4,472,560 号、同 6,063,897 号、同 5,891,818 号、同 5,627,122 号、同 5,482,908 号、同 5,470,813 号、同 5,158,922 号等 to 記載の方法が好ましい。

【0016】

1 分子中に少なくとも 1 個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A) の合成方法は、ポリオキシアルキレン系重合体を製造するための通常 重合法 (苛性アルカリを用いるアニオン重合法) や、この重合体を原料とした鎖延長反応方法のほか、特開昭 61-197631 号、特開昭 61-215622 号、特開昭 61-215623 号、特開昭 61-218632 号、特公昭 46-27250 号及び特公昭 59-15336 号などに記載された方法により得ることができる。

【0017】

ポリオキシアルキレン系重合体にアルケニル基を導入する方法については、種々の方法を用いることができる。たとえば、アリルグリシジルエーテルのようなアルケニル基を有するモノマーとオキシアルキレンモノマーとの共重合によって導入することができる。また、主鎖あるいは側鎖に水酸基、アルコキシド基等の官能基を有するオキシアルキレン重合体に、これらの官能基に対して反応性を有する官能基及びアルケニル基を有する有機化合物を反応させることによって、アルケニル基を主鎖あるいは側鎖に導入することができる。特にアルケニル基が重合体の主鎖末端に存在する場合には、硬化物における有効網目鎖長が大きくなり、機械的特性に優れた硬化物を得ることができる点から好ましい。

【0018】

上記の官能基に対して反応性を有する官能基及びアルケニル基を有する有機化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、アクリル酸クロライド若しくはアクリル酸プロマイド等の炭素数 3~20 の不飽和脂肪酸の酸ハライド、酸無水物、アリルクロロホルメート、アリルクロライド、アリルプロマイド、ビニル (クロロメチル) ベンゼン、アリル (クロロメチル) ベンゼン、アリル (プロモメチル) ベンゼン、アリル (クロ

ロメチル) エーテル、アリル (クロロメトキシ) ベンゼン、1-ブテニル (クロロメチル) エーテル、1-ヘキセニル (クロロメトキシ) ベンゼン、アリルオキシ (クロロメチル) ベンゼン等が挙げられる。

【0019】

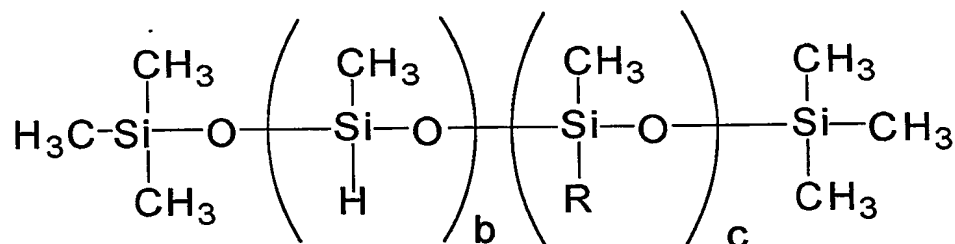
アルケニル基は、重合体 (A) 1分子中に少なくとも1個、好ましくは1~5個、より好ましくは、1~3個、さらに好ましくは1~2個存在するのがよい。重合体 (A) 1分子中に含まれるアルケニル基の数が1個未満になると、硬化性が不十分になり、また、1分子中に含まれるアルケニル基が多くなると網目構造があまりに密となるため、粘着特性が低下し、5個以上になると良好な粘着特性を示さなくなる。

【0020】

本発明における (B) 成分である1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を含有する化合物は、ヒドロシリル基を有するものであれば特に制限無く用いることができるが、数平均分子量400~3,000のものが好ましく、500~1,000のものがさらに好ましい。数平均分子量400未満のものでは加熱硬化時に揮発して十分な硬化物が得られなく、3,000を超えるものでは、十分な硬化速度が得られなくなる。このような化合物の例としては、原材料の入手性や (A) 成分への相溶性の面から、有機基で変性されたオルガノハイドロジェンポリシロキサンが例示される。また、これら (B) 成分は、(A) 成分との相溶性が良好なものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、相溶性の低いものを使用すると、相分離が起こり硬化不良を引き起こすことがある。このようなオルガノハイドロジェンポリシロキサンの構造を具体的に示すと、例えば、

【0021】

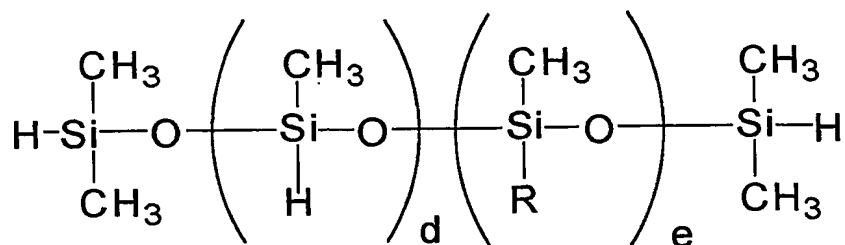
【化2】



(式中、 $2 \leq b + c \leq 50$ 、 $1 \leq b \leq 3$ 、 $0 \leq c$ である。Rは、主鎖の炭素数が2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)、

【0022】

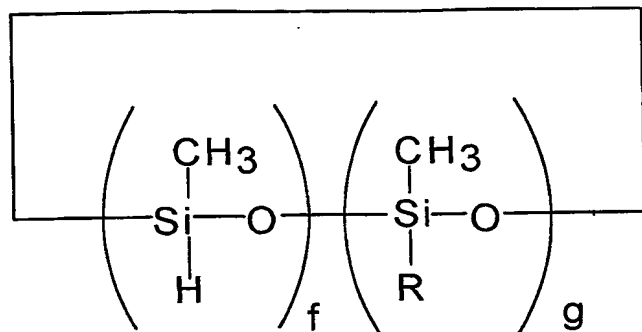
【化3】



(式中、 $0 \leq d + e \leq 50$ 、 $0 \leq d \leq 1$ 、 $0 \leq e$ である。Rは、主鎖の炭素数が2~20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)、又は、

【0023】

【化4】



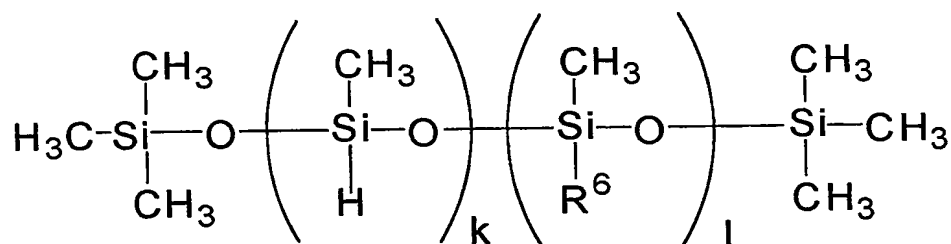
(式中、 $3 \leq f + g \leq 20$ 、 $1 \leq f \leq 3$ 、 $0 \leq g < 18$ である。Rは、主鎖の炭素数が2～20の炭化水素基で1個以上のフェニル基を含有してもよい)等で示される鎖状又は環状のもの等が挙げられる。

【0024】

(A)成分及び(C)成分との相溶性、又は、分散安定性および硬化速度が比較的良好な(B)成分を具体的に示すと、以下のものが挙げられる。

【0025】

【化5】



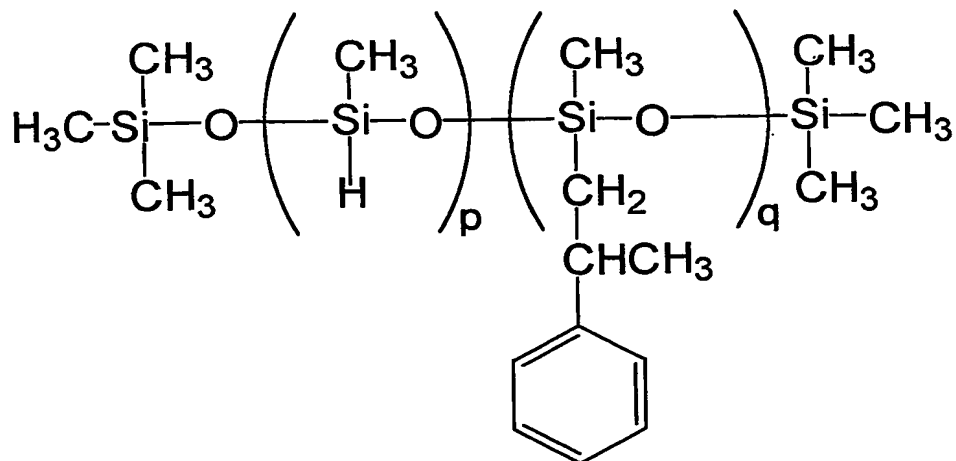
式中、 $1 \leq k \leq 3$ 、 $0 \leq l \leq 8$ であり、 R^6 は炭素数8以上の炭化水素基である。

【0026】

(B)成分のより具体的な例としては、メチルヒドロジェンポリシロキサンを、(A)成分との相溶性確保と、SiH量の調整のために、 α -オレフィン、スチレン、 α -メチルスチレン、ア릴アルキルエーテル、ア릴アルキルエステル、ア릴フェニルエーテル、ア릴フェニルエステル等により変性した化合物が例示され、一例として、以下の構造があげられる。

【0027】

【化6】



但し、 $1 \leq p \leq 3$ 、 $1 \leq q \leq 8$ である。

【0028】

本発明における組成物が、良好な粘着特性を発現できる詳細なメカニズムは不明であるが、本発明により得られる硬化物が適当な架橋密度を有することが粘着特性の発現に有効であると推定される。そのため、本発明では(B)成分であるヒドロシリル基含有化合物の1分子中の平均ヒドロシリル基含有量は1から3個であることが、アルケニル基含有ポリオキシプロピレンを鎖延長させることで、硬化物の架橋点間分子量を増大させる効果があることから重要である。1分子中の平均ヒドロシリル基含有量は1.8から2.8個であることが好ましく、2から2.5個であることがさらに好ましい。さらに、驚くべきことに、架橋剤である(B)成分のヒドロシリル基量が従来技術に比べて実質的に大幅に減量されたにもかかわらず、硬化速度がそれほど低下せず、実用上十分に速いライン速度にて硬化させることができる。また、 $[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]$ が0.3以上1.0未満であることが重要であり、さらには0.4以上0.8以下の範囲であることが好ましい。 $[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]$ が1.0を超えるように含有されると、架橋密度が高くなり、粘着付与樹脂を無添加または少量添加において粘着特性を得ることはできなくなる。前記 $[(B)成分中のヒドロシリル基量]/[(A)成分中のアルケニル基量]$ が0.3未満になると、架橋が緩くなりすぎて、再剥離時の糊残りの発生や高温で特性保持が低下する危険があるため好ましくない。

【0029】

本発明の(C)成分であるヒドロシリル化触媒としては特に限定されず、任意のものを使用できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に固体白金を担持させたもの；白金-ビニルシロキサン錯体 {例えば、 $Pt_x(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_y$ 、 $Pt[(MeViSiO)_4]_z$ ；白金-ホスフィン錯体 {例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ ；白金-ホスファイト錯体 {例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、x、y、zは整数を表す)、 $Pt(acac)_2$ (ただし、acacは、アセチルアセトナトを表す)、また、Ashbyらの米国特許第3159601及び3159662号に記載された白金-炭化水素複合体、並びにLamoreauxらの米国特許第3220972号に記載された白金アルコール触媒も挙げられる。

【0030】

また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh_3)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 Rh/Al_2O_3 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 等が挙げられる。

【0031】

これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から、塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $Pt(acac)_2$ 等が好ましい。触媒使用量としては特に制限はないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-8} \sim 10^{-1}mol$ の範囲で用いるのがよい。好ましくは $10^{-6} \sim 10^{-2}mol$ の範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}mol$ 未満では、硬化速度が遅く、また硬化性が不安定になる可能性が高い。逆に $10^{-1}mol$ を越える場合は、ポットライフの確保が困難であるため好ましくない。

【0032】

また、本発明の粘着剤組成物には保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。この保存安定性改良剤としては、本発明の(B)成分の保存安定剤として知られている通常の安定剤であって所期の目的を達成するものであればよく、特に限定されるものではない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキ

シレート、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2, 3-ジクロロプロペン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0033】

また、本発明の粘着剤組成物には、必要に応じて、各種支持体（金属芯、プラスチックフィルム、金属ホイル、紙等）に対する接着性を向上させるための接着付与剤を添加することができる。接着付与剤の例としては、各種シランカップリング剤やエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きいため使いやすい。但し、使用できるシランカップリング剤としては、これらに限定されるものではない。また、シランカップリング剤やエポキシ樹脂と併用して、シリル基やエポキシ基を反応させるための触媒を添加することができる。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【0034】

また、本発明の粘着剤組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物を適宜添加してもよい。上記充填剤の具体例としては、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウム等が挙げられる。

【0035】

さらに、本発明では、タック等の特性を上げるため、必要に応じて粘着付与樹脂を添加することが可能である。上記粘着付与樹脂としては、例えば、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、石油樹脂、ロジンエステル等が例示され、用途に合わせて自由に選択することができる。

【0036】

また、特性改善の面から、フェノール樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、キシレン樹脂等の樹脂類を添加することが可能である。また、アクリル粘着剤、スチレンブロック系粘着剤、オレフィン系粘着剤等の粘着剤成分を同様の目的から添加することが可能である。

【0037】

本発明においては、ヒドロシリル化触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化性組成物が硬化するので、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。また、特開平07-310066号等で開示されているようなウレタン架橋を用いた場合のように、未反応イソシアネートが残存する等の問題がない。

【0038】

次に、本発明の粘着剤組成物による粘着製品の製造方法を製造プロセスの例を挙げて説明する。ただし、上記の製造方法においては、支持体に粘着剤組成物を塗布し熱硬化させるものであればよく、以下の例に限定されるものではない。

【0039】

支持体上にコーターで本発明の粘着剤組成物を塗布し、これを加熱硬化させて粘着製品を得る。支持体としては、合成樹脂製又は変性天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔等を用いることができる。支持体の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、セロハン、含浸紙、コート紙、上質紙、クラフト紙、布、アセテート布、不織布、ガラス布、金属箔が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらはそれぞれ単独で用いてもよいし、少なくとも2種以上を積層して用いてもよい。

【0040】

塗布は、支持体に直接塗布する方法、または離型紙に塗布し硬化後、基剤に転写する方

法のいずれもが使用可能である。また、塗工時の粘着剤組成物の粘度を調整する目的で、重合体 (A) に少量の化合物 (B) を加えてプレゲル化させ、増粘した粘着剤組成物を塗工に供しても良い。

【0041】

支持体や離型紙等への塗工性を確保するためには、ハジキ防止剤や離型性促進剤等の添加物を入れることが有効である。ハジキ防止剤、離型性促進剤としては、シリコン系、アクリル系、フッ素系等が使用できる。

【0042】

離型紙に塗布し硬化後、基剤に転写する方法の場合の離型紙としては、シリコン系、オレフィン系、フッ素系等の離型剤を塗布したものを使用することができ、コストや剥離性の確保の面から、オレフィン系や無溶剤シリコン系の離型剤の使用が特に好ましい。

【0043】

熱硬化させる方法は特に限定されないが、その温度は、使用する重合体及び添加される化合物等の種類により異なるが、通常 50℃～180℃の範囲内が好ましい。硬化時間は、使用する重合体、添加される化合物、反応温度等により異なるが、通常 0.1 分～24 時間、好ましくは 1 分～10 時間、さらに好ましくは 1 分～1 時間の範囲内である。

【0044】

本発明の粘着剤組成物は硬化速度が速く、ライン生産にも好適である。また、製造時溶剤を用いず、粘着付与樹脂等の熱可塑性成分を全く含まなくとも良好な粘着特性を発現するので、衛生的であり、粘着特性の温度依存性や剥離速度依存性が小さく粘着特性が安定している。

【0045】

本発明の粘着剤組成物は、事務一般用、PP フィルム接着用、再剥離用、一般包装用、電気用、固定用の各種粘着製品用途に使用可能である。本発明の粘着剤組成物を用いた粘着製品は、包装用粘着テープ、事務用粘着テープ、塗装マスキング用テープ、電気絶縁用粘着テープ、結束用粘着テープ、保護用粘着テープ、識別・装飾用粘着テープ及びシート、両面粘着テープ、電磁波障害対策フィルム及びテープ、再剥離フィルム及びテープ、化粧板フィルム、半導体チップ搬送用テープ、マーキングフィルム、深絞り加工用保護フィルム、ガラス飛散防止フィルム、発泡粘着テープ、防水・止水テープ、防食用粘着テープ、表面保護用粘着テープ、ダイシング用粘着テープ、バックグランド用粘着テープ、印刷用粘着シート、粘着ラベル等に使用できる。

【0046】

上記の粘着製品化に際しては、これら用途に合わせて、電磁波吸収材料、光吸収剤、発泡成分等を添加することができる。

【実施例】

【0047】

次に実施例により本発明の組成物を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0048】

(製造例 1)

特開平 5-117521 号公報、比較合成例 1 の方法に準じて苛性アルカリを触媒に用いて重合した数平均分子量が 3,000 のオキシプロピレン重合体グリコールとアルカリとジハロメタンを反応させ分子鎖延長反応させ、塩化アリルにより末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで、GPC による数平均分子量 13,800 の 1 分子中に概ね 2 個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体 (A-1) を得た。得られたアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体のアリル末端基量は 0.24 mmol/g であった。

【0049】

(製造例 2)

複合金属シアン化物錯体触媒 (亜鉛ヘキサシアノコバルテート) を用いて苛性アルカリ

を触媒に用いて重合した数平均分子量が3,000のオキシプロピレン重合体グリコールを開始剤としてプロピレンオキシドを重合して得られたオキシプロピレン重合体を用い、特開平5-117521号公報の合成例1の方法に準じて、数平均分子量28,000を得たのち、ナトリウムメチラートの28%メタノール溶液と塩化アリルを使用して末端をアリル基に変換した後、脱塩精製することで、1分子中に概ね2個のアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体(A-2)を得た。得られたアリル末端を有するポリオキシアルキレン系重合体のアリル末端基量は0.12 mmol/gであった。

【0050】

(製造例3)

(—Si—O—) 繰り返しユニットを平均して5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.6当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2個のヒドロシリル基を有する化合物(B-1)を得た。この化合物のSi-H基含有量は2.5 mmol/gであった。

【0051】

(製造例4)

(—Si—O—) 繰り返しユニットを平均して5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.4当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均3個のヒドロシリル基を有する化合物(B-2)を得た。この化合物のSi-H基含有量は4.1 mmol/gであった。

【0052】

(製造例5)

(—Si—O—) 繰り返しユニットを平均して5個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.5当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均2.5個のヒドロシリル基を有する化合物(B-3)を得た。この化合物のSi-H基含有量は3.2 mmol/gであった。

【0053】

(製造例6)

(—Si—O—) 繰り返しユニットを平均して10個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.5当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均5個のヒドロシリル基を有する化合物(B-4)を得た。この化合物のSi-H基含有量は4.2 mmol/gであった。

【0054】

(製造例7)

(—Si—O—) 繰り返しユニットを平均して10個もつメチルヒドロジェンシリコーンに白金触媒存在下全ヒドロシリル基量の0.2当量の α -メチルスチレンを添加し、1分子中に平均8個のヒドロシリル基を有する化合物(B-5)を得た。この化合物のSi-H基含有量は8.0 mmol/gであった。

【0055】

(実施例1から6) および(比較例1から8)

製造例1から2で得たアリル基末端ポリオキシアルキレン系重合体(A-1、A-2)と、(B)成分としてヒドロシリル化合物(B-1)、(B-2)、(B-3)、(B-4)、(B-5)、ヒンダードフェノール系酸化防止剤(チバガイギー社製イルガノックス1010)、及び白金ビニルシロキサン(3%白金イソプロパノール溶液)、マレイン酸ジメチルを表1に示す配合量に従って計量した。

【0056】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A-1	100g	100g					100g	100g				
A-2			100g	100g	100g	100g			100g	100g	100g	100g
B-1	6.2g	7.2g	2.9g	3.4g								
B-2					1.1g							
B-3						1.8g						
B-4							2.9g	3.5g	1.1g	1.4g		
B-5											0.6g	0.7g
白金ビニルシロキサン	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l	100 μ l
マレイン酸ジメチル	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l	20 μ l
アリル末端に体する ヒドロシリル基のモル量	0.6	0.7	0.6	0.7	0.4	0.5	0.5	0.6	0.4	0.5	0.4	0.5

室温下でロールコーターを用い、厚さ38 μ mのポリエステルフィルム上に、粘着剤組成物を幅8cm、厚さ75 μ mになるように塗工し、130℃で3分間加熱することで

硬化させ、硬化性、粘着力、保持性を測定した。粘着力は、上記作製した粘着フィルムを20mm幅の短冊状にカットし、表面を280番のサンドペーパーで研磨した25mm幅のステンレス板SUS304被着体に貼り、60分放置後に23℃で300mm/minの速度で180度剥離試験を行ない、剥離に要する力を測定した。硬化性は粘着力測定時に剥離したステンレス板に未硬化のポリマーが付着するかどうかで確認した。粘着力と硬化性の結果を表2に示す。保持性は、上記作製した粘着フィルムを20mm幅の短冊状にカットし、表面を280番のサンドペーパーで研磨したステンレス板SUS304被着体に貼りあわせ、それを垂直に立てて上端を固定した後、粘着フィルムの一端を折り曲げ、その先に一定加重の錘をぶら下げて、60分間に剥離した距離を測定した。但し、60分以内に60mm以上剥離したものに関しては60mm剥離するのに要した時間を測定した。結果を表3に示す。

【0057】

【表2】

	粘着力 [N/20mm]	硬化性
実施例1	2.1	付着なし
実施例2	1.5	付着なし
実施例3	3.0	付着なし
実施例4	1.6	付着なし
実施例5	2.1	付着なし
実施例6	1.8	付着なし
比較例1	0.5	付着なし
比較例2	0.4	付着なし
比較例3	0.8	付着なし
比較例4	0.6	付着なし
比較例5	0.7	付着なし
比較例6	0.6	付着なし

【0058】

【表 3】

	錘の重さ	60分間 剥離距離	60mm 剥離時間
実施例1	3g	0mm	—
実施例2		0mm	—
比較例1		—	200秒
比較例2		—	120秒
実施例3	8g	0mm	—
実施例4		10mm	—
実施例5		30mm	—
実施例6		0mm	—
比較例3		—	240秒
比較例4		—	120秒
比較例5		—	240秒
比較例6		—	90秒

実施例1～6に示されるように、(B)成分の1分子中のヒドロシル基量が1から3個有する粘着剤組成物は、比較例1から7に示されるように(B)成分の1分子中のヒドロシル基量を多く含有する粘着剤組成物に比べ、良好な粘着特性を有した。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、粘着物性が良好な硬化物の得られる粘着剤組成物の提供を目的とするものである。さらに、そのような良好な粘着物性により、粘着付与樹脂の使用量を低減することは、本発明の副次的な目的である。

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも1個のアルケニル基を有するポリオキシアルキレン重合体、(B) 1分子中に平均1から3個のヒドロシリル基を有する化合物、(C) ヒドロシリル化触媒を必須成分としてなる粘着剤組成物により、上記課題が解決される。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 3 4 7 4 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

- | | |
|----------|--------------------------|
| 1. 変更年月日 | 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名 | 鐘淵化学工業株式会社 |
| | |
| 2. 変更年月日 | 2 0 0 4 年 9 月 1 日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号 |
| 氏 名 | 株式会社カネカ |